

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L10: Entry 209 of 231

File: DWPI

Sep 20, 1986

DERWENT-ACC-NO: 1986-288913

DERWENT-WEEK: 198644

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Oxygen selective adsorbent - comprises type A zeolite, with manganese, chromium, copper, nickel and/or cobalt ions partly replacing alkali (earth) metal ions

PATENT-ASSIGNEE: TAIYO SANSO CO LTD (TAIQ)

PRIORITY-DATA: 1985JP-0052122 (March 14, 1985)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐JP 61212327 A

September 20, 1986

012

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 61212327A

March 14, 1985

1985JP-0052122

INT-CL (IPC): B01D 53/14; B01J 20/18; C01B 13/02; C01B 21/04; C01B 33/28

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61212327A

BASIC-ABSTRACT:

An oxygen-adsorbent (I) which is prepd. by the following steps, is claimed; (1) a part of alkali metal ion or alkali earth metal ion in an A-type zeolite is replaced by one or more of ions of Mn, Cr, Cu, Ni and Co, (2) the zeolite is granulated, (3) it is vacuum dried, and (4) it is calcined in the presence of oxygen.

Alkali metal ion or alkali earth metal ion in the starting zeolite is replaced by the ions described above by soaking the zeolite in an aq. soln. contg. salts of the ions. After the pH of the soln. reaches a constant, the zeolite is sepd. from the soln., and granulated with the addn. of a suitable binder. As the binder, silicate, clay, magnesia, etc. are useful. The obtd. granule is dried in air at 110 deg.C for 30 min., or vacuum dried, and then calcined at 300-700 deg.C in air.

ADVANTAGE - (I) adsorbs oxygen selectively. Some molecular sieves are known to adsorb nitrogen selectively. (I) can collect oxygen more inexpensively in comparison with the molecular sieves, because nitrogen exists in air in a conc. of four times as much as that of oxygen.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61212327A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: E36 J01

CPI-CODES: E31-D01; E31-P02A; J01-E03C;

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-212327

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月20日

B 01 J 20/18
B 01 D 53/14
C 01 B 13/02
21/04
33/28

7106-4G
B-8516-4D
A-6750-4G
7508-4G
Z-6750-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 酸素の選択的吸着剤

⑯ 特 願 昭60-52122

⑰ 出 願 昭60(1985)3月14日

⑱ 発 明 者 市 田 泰 三 奈良県北葛城郡香芝町西真美2丁目24-1
⑱ 発 明 者 皆 川 勇 奈良県北葛城郡香芝町大字別所793-1
⑱ 発 明 者 大 浦 宏 之 奈良県北葛城郡香芝町関屋北3丁目14-4
⑱ 発 明 者 津 村 正 憲 堺市城山台2丁目1番地
⑲ 出 願 人 大陽酸素株式会社 大阪市浪速区元町2丁目1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

酸素の選択的吸着剤

2. 特許請求の範囲

A型ゼオライト中に含まれるアルカリ金属イオン或はアルカリ土金属イオンの一部を、マンガン、クロム、銅、ニッケル、コバルトより成る群から選ばれる金属イオンの少くとも1種で置換した構造を有する化合物を粒状化し、真空乾燥した後、酸素の存在下に焼成して得られる焼成改質ゼオライトを成分とすることを特徴とする酸素の選択的吸着剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、例えば窒素と酸素とを含む空気のようなガス混合物原料を、吸着剤を用いる吸着分離操作によって原料ガス混合物中の強吸着成分と弱吸着成分とに分離する際の吸着剤に関するものである。

る。

更に詳しくは、酸素の選択的吸着に秀れた特性を示し、酸性のガスに対する強度に勝り、従って空気や酸性ガス中の酸素を吸着・分離する上に極めて高い性能を発揮し、ガス中の酸素を分離・除去又は濃縮するのに有用な吸着剤に係る。

〔従来の技術〕

近年ユニオンカーバイド社等により開発され実用化されている空気中の酸素の分離方法として、アルミノシリケート系高分子吸着剤を使用する方法が知られ、モレキュラーシーブス5A、13X(ユニオンカーバイド社製、商品名)等は、窒素に対して大きな吸着能を有する吸着剤として知られている。しかし、周知の様に、空気中の窒素ガス対酸素ガスのモル比は4:1であり、之等を分離するのに窒素の選択的吸着剤を用いる代りに、酸素の選択的吸着剤を用い得るなら吸着するガス量が少くてすみ経済的に有利ではないかとの考えから酸素を選択的に吸着する吸着剤を目的とする

研究開発も遂に行われてきた。

例えば、特開昭58-64132号公報には、モレキユラーシーブスのうち、ナトリウムA型ゼオライトは、室温では高圧で空気を流通しても殆ど酸素を吸着せず、窒素選択型吸着剤として挙動するのに対して、このナトリウムA型ゼオライトに少くとも2個以上の鉄を湿状態で接触させた後、450℃近傍の温度条件で熱処理したナトリウムA型ゼオライト（鉄溶解Na-A型ゼオライト）は、酸素選択性を有し、且つ酸素成分系での酸素吸着量が増大することが述べられていて、鉄溶解ナトリウムA型ゼオライトをその成分とする酸素の選択的吸着剤が開示されている。鉄溶解Na-A型ゼオライトを用いて空気中の酸素と窒素を、含量の少ない酸素の吸着操作によって分離する方法は、更に発展し、特開昭58-64212号公報には、鉄を溶解させたバインダーを使用して造粒した改質ゼオライトも同様に酸素選択吸着剤としてすぐれており、空気中の酸素・窒素の分離を行う際に消費動力原単位的大幅な削減を可能ならしめることが開示され

本発明者等は、之等の鉄溶解Na-A型ゼオライト系酸素選択吸着剤の問題点解消をめざし、酸性ガスに対し耐性を有し、酸素の選択的吸着性能が低温に於ても低下することのないゼオライト系吸着剤を創製することを目的に鋭意研究を進めた結果、上記先行技術に於けるナトリウムA型ゼオライトのナトリウムイオンの一部を、特定の金属イオンの少くとも1種で置換したものを粒状化し、真空乾燥した後空気中で焼成して得られる焼成改質ゼオライトをその成分とする吸着剤が、上記の如き問題点をすべて解消することができる極めて秀れた酸素の選択的吸着剤となることを見出した。更にこのナトリウムイオンの代りにカリウムやカルシウム等のアルカリ金属或はアルカリ土金属イオンを含むA型ゼオライト中のアルカリ金属イオン或はアルカリ土金属イオンの一部を、同様に特定の金属のイオンの少くとも1種で置換したものを粒状化し、真空乾燥した後空気中で焼成して得られる焼成改質ゼオライトをその成分とする吸着剤も、同様に上記の如き問題点をすべて解消し得

ている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上述の如き鉄溶解Na-A型ゼオライトにつき、本発明者等は酸素の選択的吸着剤としての性能を各種の用途について試験したところ、分離すべき対象の各種混合ガス中に、塩素ガス、亜硫酸ガス、亜硝酸ガス、塩化水素ガス、硫化水素ガス、二酸化炭素ガス、亜硫酸ガス、弗化水素ガス、臭化水素ガス等の酸性のガスが含有されている場合、ガスをゼオライト吸着層を通して経時的に分析してみると、非酸性ガスを通した場合に比較して吸着能の低下が顕著であり、かつゼオライト分子篩が崩壊し粉末状となってガス流通を困難ならしめる如きトラブルを生ずることを認めた。

これとは別に、鉄溶解Na-A型ゼオライトに於ては、操作温度を20℃、0℃、-25℃と低下せしめると、酸素吸着能が低下し、時間をかけても、出口に於ける酸素濃度が低下しないという欠点もある。

ることを見出し、本発明を完成するに至った。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、A型ゼオライト中に含まれるアルカリ金属イオン或はアルカリ土金属イオンの一部を、マンガン、クロム、銅、ニッケル、コバルトより成る群から選ばれる金属イオンの少くとも1種で置換した構造を有する化合物を粒状化し、真空乾燥した後酸素の存在下に焼成して得られる焼成改質ゼオライトを成分とすることを特徴とする酸素の選択的吸着剤を、その基本構成とする。

本発明に於ける改質ゼオライトの原料としては、アルカリ金属イオン、或はアルカリ土金属イオンを含有する所謂A型ゼオライトであれば、市販の製品の何れを用いてもよい。

かかる市販のA型ゼオライトとしては、例えば、米国ユニオンカーバイドコーポレーション及び昭和エノックス株式会社製造の「モレキュラーシーブス（Molecular Sieves）」タイプ4A（ナトリウム型）、タイプ3A（カリウム型）、タイプ5

A (カルシウム型)、独逸バイエルアクチエンゲゼルシャフト製造の「バイリット (Baylith 登録商標)」T142、T242、T143、T343、T144、T146、T-powder、T-paste (何れもナトリウム型)、S132、S133、S134、S136 L-powder、L-paste (何れもカリウム-ナトリウム型)、K154、K155、K254 (何れもカルシウム-ナトリウム型)、東洋曹達工業株式会社製造の「ゼオラム (Zeolum) (登録商標)」A-3 (カリウム-ナトリウム型)、A-4 (ナトリウム型)、A-5 (カルシウム-ナトリウム型)等が挙げられるが、ここに例示したもの以外の各社の製品も勿論使用可能である。

上記ゼオライト中に含まれるアルカリ金属イオン或はアルカリ土金属イオンの一部を置換するのに用いられるマンガン、クロム、銅、ニッケル、コバルトより成る群から選ばれる金属イオン源としては、之等の金属が水、酸、アルカリ水溶液等に溶解して該金属のイオンを形成し得る様な化合物であれば、何れのものであっても使用可能であ

スラリーは、アルカリ性を呈し、添加する金属イオンが、水酸化物を造って析出分離し易いので、金属イオン源としての金属化合物の添加の前、後、或は途中に適宜酸を添加し、水酸化物の析出を防ぐ様に、pHを調整することが必要である。このpH値は、金属によってその水酸化物の溶解度が異なるので、許容範囲に多少の差があるが、狭いもので Cr^{3+} の 4.5 ~ 5.1、広いもので Mn^{2+} の 4.5 ~ 8.1 の間に入り、概ね 5 ± 0.5 に調整すれば水酸化物の析出を生ずることなくイオン交換が容易であるのに対して、アルカリ側のpHに於て水酸化物を析出させたままでは、イオンの置換が円滑に過ぎない。

ゼオライトに対して添加すべき金属イオンの量は、原料ゼオライトに対して概ね 0.05 ~ 25 重量%程度が適当である。0.05 重量%以下程度の添加ではイオン置換の効果が認められず、一方 25 重量%以上を添加してもイオン置換し得る量を超えてしまつてそれ以下の場合に比べて性能に何等の向上も認められないので、過剰の添加は無意味になる。

原料ゼオライトの水中懸濁液乃至スラリーを攪

り、金属単体はもとより、該金属の酸化物、水酸化物、ハライド、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、アンモノ錯塩等を何れも用い得るほか、上記 5 種の金属中 2 種以上の金属を含む化合物であつてもよく、また、単独金属の化合物、複数種の金属の化合物夫々の混合物、或は両者の混合物であつても差支えない。また本発明に用いる金属以外に酸素の選択的吸着を助ける如き他の金属化合物成分を混入してもよく、本発明の目的を阻害しない限り、金属化合物中に不純物が混入しても大きな問題ではない。

ゼオライト中に含まれるアルカリ金属イオン或はアルカリ土金属イオンの一部を他の金属イオンに置換する手段は、特に限定する必要はなく、如何なる手段であつても差支えないが、例えば、原料ゼオライトと水を容器に入れ、攪盪或は攪拌しながら、添加しようとする金属化合物の酸性水溶液或はアルカリ性水溶液を添加するという簡単な操作を行えば、その目的を達成し得る。

この場合ゼオライトを水中に投じた懸濁液乃至

拌、攪盪する手段も特に限定されず、普通の攪拌機、攪盪機、混合機 (ミキサー) 等を用いて行えばよく、或は、水懸濁液中に、空気・窒素等のガスを吹込んで攪拌したり、液をポンプを用いて循環度攪したり、ポンプとエジェクターとを併用して攪拌する様に各種の実施態様が考えられる。攪拌機や混合機の型式も公知のあらゆる種類のものを採用し得る。

水中に投じた A 型ゼオライトに添加すべき金属イオンを加えたら、上述の如く調整した pH 値が一定値に落ち着いた後、30 分 ~ 2 時間程度攪拌攪盪して置換反応を均一に完結させる様にする。イオン置換を行わせる温度は通常室温で充分であるが、加熱しても差支えない。

置換反応が終つた混合物は、暫く放置して固体を沈降させ傾瀉するか、ろ過するか、遠心分離して、水分を除去し、水/ゼオライト重量比 0.7 ~ 1.4 程度の状態で、無機化合物系の結合剤と混合し粒状化する。水/ゼオライト重量比が 0.7 以下では、混合物が固過ぎて結合剤の均一な混和が困難であ

り、この重量比が1.4以上では、混合物が柔軟過ぎて一定の形を保たせることができず粒状化困難であるから、この比は1前後、概ね0.7~1.4程度が適当なのである。

無機化合物系結合剤としては、焼結により硬化する性質を有する粉末状物例えば、珪酸塩類、無水珪酸、粘土(粘土、木節粘土、蛙目粘土、カオリン、絹雲母、ペントナイト、ガイロメ粘土)、陶土、炭石、珪石、シマリナイト、ムライト、アルミナ、マグネシア、酸化亜鉛、等を使用することができる。

之等の無機化合物結合剤を混合したイオン置換ゼオライト混合物を適宜の手段により径2~10mm程度の粒状体(ペレット)が得られる様に粒状化する。粒状化は、例えば、上記の結合剤を配合した混合物を押出成形機により棒状に押し出し、切断するか、混練ローラーで混練し板状にしたものを切断機(ペレタイザー)によって粒状にしてもよい。また、転動造粒機(回転皿型造粒機、ドラム型造粒機)、圧縮造粒機(ロータリー打錠機、ブリケットマシン)、噴射造粒機(回転円筒

型噴射造粒機)、板上滴下型造粒機、鋳造型造粒機等公知の粒状化手段を用いることにより粒状化することができる。

こうして得られた粒子は風乾するか、110℃30分程度の予備乾燥を行い、爾後の操作で形が崩れない程度に水分が減少したところで真空乾燥する。真空乾燥は、50Torr以下、好ましくは0.1~10Torr程度の真空下に於て、300~600℃好ましくは400~500℃程度の温度で30分乃至5時間通常1~2時間加熱することによって行えばよい。粒子の形を崩さない様に、加熱時の温度上昇は200~500℃/時間通常300~400℃/時間程度の速度で行うことが望ましい。

上記の風乾乃至、110℃30分程度の予備乾燥と真空乾燥、後述の焼成を行う際には、吸着剤原料の粒子を、耐蝕・耐熱性の材質例えばステンレス鋼(特にオーステナイト系)やハステロイ鋼、チタン、セラミックス等で造った皿乃至盆状で、気体の流通のいい状態で積重ね得る容器に入れて取扱うと便利である。ステンレス鋼等のワイヤーを

編んで作った籠状の容器等も用い得る。

この様にして、実質的に完全に水分を除去した粒状体は、空气中又は5%以上の酸素を含有する不活性ガス(窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等)中で焼成する。焼成雰囲気中の酸素が、5%以下であると、酸素選択性の良好な吸着剤を得ることができない。一方酸素濃度の上限は、純酸素でも差支えないが、空気を用いても純酸素を用いても吸着剤の酸素選択性に特に差はないので、通常雰囲気ガスとしては空気を使用するのが最も経済的である。

好適な焼成温度は、300~700℃特に好ましくは400~600℃である。焼成時の雰囲気は大気圧または5mmHg位までの加圧下が適当である。焼成の温度が、300℃以下では、焼成の効果が著らず、酸素選択性の向上を期し難い。一方700℃以上の温度にすると吸着剤の結晶構造が乱れて、吸着性能の低下を招く、最も良好な酸素吸着性能は、焼成温度400~600℃の場合に得られる。雰囲気圧力としては通常大気圧が採用されるが、軽く加圧す

ると焼成時間を若干短縮することができる。加熱の速度としては、余り急激な加熱は吸着剤粒子にひび割れ、破砕等を引き易いので、100~400℃/時間特に200~300℃/時間程度に抑えておくことが望ましい。この様にして焼成すると、概ね30分~5時間最も普通には2~3時間の焼成時間で目的とする酸素選択性の吸着剤を得ることができる。

焼成を行う装置は特に限定されず、電気加熱、電磁気加熱、燃料燃焼炉等任意に選んで差支えないが、温度制御や加熱速度制御のし易いものが多い。

<作 用>

本発明の吸着剤は、酸素含有ガスから選択的に酸素を吸着分離する作用を有し、特に酸性ガスを含有する原料ガスを処理する際にもこの選択的吸着能の低下を招くことなく、酸素の選択的吸着作用を発揮する。また本発明の吸着剤は、-30℃位までの低温に於てもその吸着能は実質的に低下することがないので、寒冷な場所に於て酸素選択性の吸着作用を奏させることができる。

＜実施例＞

実施例1及び対照例

市販のナトリウムA型ゼオライトである「バイリット」(Baylith、ドイツバイエルアクチエンゲゼルシャフトの登録商標)T-パウダー100 μ を充分水洗した後、原料中に含まれるカリウム、カルシウム、マグネシウム等のイオンをナトリウムで置換する目的で塩化ナトリウム4 μ を溶かした水500 μ 中に懸濁させ2時間煮沸した後、液を傾倒し、残渣を水洗した。

水洗した上記ゼオライト粉末を再び水500 μ 中に懸濁させ3N塩酸を用いて液のpHを8.0に調整した。

別に、塩化マンガン(II)四水化物($MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 、試薬特級 キンダ化学株式会社製)0.36 μ (Mn量として0.1 μ 、ゼオライトに対し0.1重量%)を32 μ の水に溶かした溶液を作り、上記のゼオライト粉末懸濁液中に、液を攪拌しながら滴下し、滴下終了後、1時間攪拌した。液を濾紙を用いて濾過し、分離した固体物質を100℃で5時間乾燥させた。

得られた固体物質中に含まれるマンガン及びナ

トリウムをゼオライト量に対し SiO_2 純量として17 μ になる様に85 μ 添加して充分混練し、押出成型機のノズルから押出し、得られた直径5 μ の線状体を長さ3 μ に切って円筒状粒子を得た。

この処理した円筒状粒子をステンレス鋼(SUS 304)製のバットに載せ、真空乾燥器中に入れ、1 Torr 450℃の条件下に1時間乾燥させた。

次にバットを取出して、電気炉中に入れ、空気の存在下に550℃に2時間保って、焼成固結させた。

この様にして得られた焼成改質ゼオライト83 μ を吸着試験用のカラム(ステンレス鋼 SUS 304製、内径35 μ 長さ150 μ)中に充填し、乾燥空気を400 μ /分、圧力4.0 μ Gの圧力下に流し、カラム内の温度を-20℃、0℃、25℃に設定し、各温度条件に於ける流通時間とカラム出口酸素濃度との関係をグラフ上にプロットすると、第1図が得られた。

対照例として、鉄を溶解したナトリウムゼオライトAより成る酸素選択吸着剤について同様にし、作ったグラフを第2図に示した。

トリウムの含有量を原子吸光分析法により分析すると、Mn 0.085重量%、Na 13.79重量%であった。原料ゼオライトを原子吸光分析法により分析した結果は、Mn 0.001%、Na 13.88重量%であった。ナトリウムイオンとマンガンイオンとのイオン交換によって得た改質ゼオライトと原料ゼオライトについて、理学電機株式会社製のX線回折装置を用いて夫々の粉末X線回折図形を記録して格子定数を求めたところ、イオン交換後のゼオライトの格子定数は、原料ゼオライトの格子定数と明かに異なる数値を示したが、A型ゼオライトの構造は失っていないことが分った。また、電子スピン共鳴吸収(ESR)により、ゼオライトの電子分布状態を測定すると、原料ゼオライトとイオン交換操作を行ったゼオライトでは、明かに電子分布に差異が出て、イオン交換が行われていることを確認できた。

上に得られたイオン交換ゼオライト85 μ にコロイダルシリカ商品名「スノーラックス20」(日産化学工業株式会社商品名、 SiO_2 20重量%含有水懸

本発明の吸着剤を使用した第1図に於ては、温度が低下するとカラム出口に於ける酸素濃度が低下して、酸素の選択吸着性が向上するのに対して、対照例を使用した場合をプロットした第2図では、流通時間の短い所では、温度の高い条件の方が出口に於ける酸素濃度が低く従って酸素選択吸着性が良く、低温になる程、酸素選択吸着性が低下することが分る。

上と全く同様にして調製した本発明の吸着剤である焼成改質ゼオライト試料83 μ を、上と同様の吸着試験用カラム(ステンレス鋼 SUS 304製、内径35 μ 長さ150 μ)中に充填し、ヘリウム75容量%、塩化水素5容量%、酸素20容量%より成る酸性ガス(光学ガラス繊維用母材製造時の廃ガス)を流量400 μ /分、圧力4.0 μ G、カラム温度20℃にて流し、カラム出口酸素濃度を測定した。入口酸素濃度20容量%が、出口では酸素濃度0.5容量%まで低下して出てくるが、それは最初のうちだけで、次第に酸素濃度は上昇し、25分後には、出口ガス酸素濃度も入口ガス酸素濃度と等しくなり、酸素吸

着容量が飽和に達したことを示した。吸着飽和の状態に到った焼成改質ゼオライトは、真空加熱（真空度 1 Torr、温度 200℃、加熱時間 2 時間）すると再生され再び、酸素吸着能を示すので、上と同じ条件で同一酸性ガスを流す試験を繰返した。この試験を 100 回繰返したが、酸性ガス中の酸素に対する吸着性能に変化は認められず、初回と同様の成績が得られた。また酸性ガスによる酸素ガス吸着試験中の上記焼成改質ゼオライトの X 線回折像のピークの高さを回折線強度としてプロットすると、第 3 図に示した様に、試験回数 30 回、50 回、100 回と増加するにつれ、カーブは僅かながら低下し、構造に若干の乱れが生じたことを示唆している。

上述の対照例である鉄を溶解したナトリウムゼオライト A より成る酸素選択吸着剤について同様にして、上の酸性ガスによる酸素吸着能の試験を行った。酸性ガス中の酸素濃度 20 容量 % は最初出口では酸素濃度 0.5 容量 % まで低下するが、ガスの流通開始 20 分後には、出口酸素濃度は入口酸素濃

マンガンの四水化物 $[\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 0.36g を水 3.2 ml に溶かし、上記ゼオライトの懸濁液中に、攪拌下に滴下した。滴下終了後 1 時間攪拌したら、液を戸別し、得られた固体物質を 100℃で 5 時間乾燥させ、マンガン及びナトリウムの含有量を原子吸光分析法で分析した所、Mn 0.08 重量 %、Na 13.81 重量 % であった。

この様にして得られたマンガン改質ゼオライト 85g を実施例 1 に於けると同様に、コロイダルシリカ 85g と共に凝縮し、径 5 mm 長さ 3 mm の円筒状粒子にして、真空乾燥器内 1 Torr 450℃の条件で 1 時間乾燥、次いで電気炉中空氣の存在下に 550℃ 2 時間の焼成固結を行った。

この様にして得た焼成改質ゼオライトを吸着試験用のカラムに充填し、実施例 1 に於けると同様の条件で乾燥空氣を流して吸着試験を行い、カラム内の温度を変化させた場合の各温度条件に於ける流通時間とカラム出口酸素濃度との関係をグラフにプロットし、第 4 図に示した。

第 4 図を対照例の第 2 図と見比べると、実施例

度と等しくなり、再生操作と吸着操作を繰返すと、100 回目の試験では、ガス出口酸素濃度は、始から 14 容量 % までしか低下せず、6 分経過後には酸素吸着能が飽和することを認めた。本発明の吸着剤と同様にして吸着試験 30 回、50 回、100 回目に於ける X 線回折線強度を上第 3 図上にプロットすると、カーブは本発明の吸着剤（実施例 1）の場合に比して急激に低下しており、構造に崩壊が起っていることが看取される。

この様に、本発明の酸素の選択的吸着剤は、酸素を含む酸性ガス中の酸素の吸脱着を繰返した場合も、その結晶構造に変化を生ずることなく、吸着能を保持しており、酸性ガスに対する耐性が対照例と比較して格段に優れていることが分る。

実施例 2

実施例 1 に於けると同様にナトリウム A 型ゼオライト「バイリット」（バイエル社商標）T-パウダー 100g を充分水洗した後、塩化ナトリウム水溶液による処理は省略し、水 500 ml 中に懸濁させ、3 N 塩酸を用いて液の pH を 8.0 に調整した。塩化

2 に示した本発明の吸着剤が低温に於ても優れた選択的吸着能を有することが看取される。

上の焼成改質ゼオライトについて、実施例 1 に於けると同様の酸性ガス中の酸素の吸脱着試験を行い、焼成改質ゼオライトの X 線回折像のピークの高さを回折線強度として吸脱着回数との関係をグラフ上にプロットし、第 5 図として示した。既述の対照例の第 3 図と比較して、本発明の酸素の選択的吸着剤が耐酸性に優れ、酸性ガス中の酸素の吸脱着を繰返しても、結晶構造にも乱れの少いことが分る。

実施例 3

実施例 2 に於ける塩化マンガンの四水化物の代りに硫酸マンガンの一水化物 $(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ （試薬特級 キシダ化学株式会社製）0.405g を水 3.6 ml に溶かし、得られた水溶液を、ナトリウム A 型ゼオライト「バイリット」（商標）T-パウダー 100g を含み pH 8 に調整した水性懸濁液に、攪拌下に滴下し、後 1 時間攪拌した。該懸濁液を戸過して分離した固体を乾燥し、原子吸光分析法により含有する

Mn^{2+} 、 Na^{+} を測定すると、 Mn 0.085% (重量)、 Na 13.79% (重量)であった。イオン交換が行われたかどうかについて、実施例1に於けると同様に、粉末X線回折と、電子スピン共鳴吸収による解析を行い、交換が進んでいることを確認した。

こうして得られた改質ゼオライト85 μ にコロイダルシリカ(1スノーテックス30)を85 μ 加えて混練後、押出成型した後、粒状化、真空乾燥、空気存在下に焼成、固結の操作は実施例1~2と全く同様に行った。かくして得られた焼成改質ゼオライト(試料3)について、実施例1~2と同様に吸着試験と、酸性ガス中の酸素の吸脱着試験を行い、夫々第6図及び第7図を得た。

実施例4

実施例2に於ける塩化マンガン水溶液の代りに、硝酸マンガン(II)六水化物 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.522 μ を水4.7 μ に溶かした液を用いる他は、実施例2に於けると同様の操作を行って改質ゼオライトを得た。このものの原子吸光分析から Mn 0.084%、 Na 13.82%を含有していること、また粉末X線回折

及び電子スピン共鳴吸収による解析からイオン交換が進んでいることを夫々確認した。

実施例2と同様の工程で得た焼結改質ゼオライトは、実施例1に於けると同様にして吸着試験を行った結果第8図に示す曲線を得た。また、実施例1に於けると同様に酸性ガス中の酸素の吸脱着試験を行って、第9図に示す曲線を得た。

実施例5

実施例2に於て、マンガン改質ゼオライトにコロイダルシリカを加えて混練し、径5 μ 、長さ3 μ の円筒状粒子にして真空乾燥した後、電気炉内での焼成工程を実施するに当り、空気に代えて酸素30% (容量)、ヘリウム70% (容量)の混合ガスを通しながら550 $^{\circ}C$ 2時間の加熱焼成を行った。

得られた焼成改質ゼオライトを、用いて実施例1と同様に空気の吸着試験、酸性ガス中の酸素の吸脱着試験を行い、夫々第10図及び第11図に示すグラフを得た。

実施例6~13

実施例2に於ける塩化マンガン四水化物の代り

に、硫酸クロム(III)十八水化物 $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (実施例6)、塩化クロム(III) $CrCl_3$ (実施例7)、沃化銅(II) CuI (実施例8)、臭化銅(II) $CuBr$ (実施例9)、塩化ニッケル(II)六水化物 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (実施例10)、硝酸ニッケル(II)六水化物 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (実施例11)、塩化コバルト(II)六水化物 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (実施例12)、硫酸コバルト(II) $CoSO_4$ (実施例13)を用いて、ナトリウムA型ゼオライトを改質し焼成して、夫々の焼成改質ゼオライト試料を調製した。調製操作は殆ど、実施例2と同様であるが、若干変えたところを一括して、第1表に示した。

夫々の試料について粉末X線回折及び電子スピン共鳴吸収による解析からイオン交換が行われていることを確認した後、焼成した。これらの試料の夫々について、空気中の酸素の吸着試験、酸性ガス中の酸素の吸脱着試験を行ったが、何れの場合も既述の対照例と比較して優れていることを確認した。

第1表 実施例6~実施例13に於ける試料の調製条件と試験結果

実施例番号	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
試料調製工程 中実施例2と異なる条件	硫酸クロム(III)十八水化物 $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	塩化クロム(III) $CrCl_3$	沃化銅(II) CuI	臭化銅(II) $CuBr$
スラリー化	空気中に原料100 μ に水0.5 μ を加え、スラリー化	酸素ガス雰囲気中に原料100 μ に水0.5 μ を加え、スラリー化	同左	同左
pH調整	スラリーに3N H_2SO_4 を加え、pH 5.1に調整	酸素ガス雰囲気中に3N HCl を加え、pH 5.1に調整	同左	同左
イオン交換	$Cr_2(SO_4)_3$ 0.522 μ 水溶液をスラリー(7 μ)に攪拌下で、 Cu (SO $_4$) $_2$ 水溶液及びスラリーを95 $^{\circ}C$ に加熱し、攪拌1時間	酸素ガス雰囲気中に $CrCl_3$ 10wt%水溶液(8.4 μ)を攪拌下に置き、更に攪拌2時間	酸素ガス雰囲気中に CuI を溶解した7 μ の水(CuI 10wt%)を攪拌下に置き、更に90 $^{\circ}C$ に加熱し、攪拌2時間	酸素ガス雰囲気中に $CuBr$ を溶解した7 μ の水($CuBr$ 10wt%)を攪拌下に置き、更に90 $^{\circ}C$ に加熱し、攪拌2時間
酸素吸着特性	空気中の酸素の吸着	20 $^{\circ}C$ 0 5 10	7 6 5	6 5 4
	酸性ガス中の酸素の吸着	20 $^{\circ}C$ 0 5 10	4分1秒 6分45秒 9分7秒	4分30秒 7分15秒 9分2秒
	X線回折強度	100 100 100	100 100 100	100 100 100
	電子スピン共鳴	95 96 97	97 98 99	96 97 98

(第1表の続き)

実施例番号	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
金属イオン原料	塩化ニッケル(II)六水化物 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	硝酸ニッケル(II)六水化物 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	塩化コバルト(II)六水化物 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	硫酸コバルト(II) CoSO_4
スラリー化	空気中にて原料100gに水0.5Lを加え、スラリー化	窒素ガス雰囲気中にて原料100gに水0.5Lを加え、スラリー化	空気中にて原料100gに水0.5Lを加え、スラリー化	窒素ガス雰囲気中にて原料100gに水0.5Lを加え、スラリー化
pH調整	スラリーに3N HClを加え、pH 6.0に調整	窒素ガス雰囲気中にて3N HNO ₃ を加え、pH 6.0に調整	スラリーに3N HClを加え、pH 6.0に調整	窒素ガス雰囲気中にて3N H ₂ SO ₄ を加え、pH 6.0に調整
イオン交換	NiCl_2 水溶液(10wt%) 40.5gをスラリーに攪拌下に滴下。更に攪拌1時間	窒素ガス雰囲気中にて $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(20wt%) 48.5gをスラリーに攪拌下滴下。更に攪拌2時間	CoCl_2 水溶液(20wt%) 20.3gをスラリーに攪拌下に滴下。更に攪拌2時間	窒素ガス雰囲気中にて CoSO_4 水溶液(10wt%) 39.5gをスラリーに攪拌下滴下。更に攪拌1.5時間
酸素吸着特性	カラム出口濃度	20	10	11
	カラム出口濃度	0	9	8
	カラム出口濃度	-25	7	6
	カラム出口濃度	20	4分30秒	4分8秒
酸素吸着特性	カラム出口濃度	0	6分2秒	6分26秒
	カラム出口濃度	-25	6分43秒	9分38秒
	X線回折強度	0%	100%	100%
	X線回折強度	30	100	100
酸素吸着特性	X線回折強度	50	100	100
	X線回折強度	100	95	97

実施例15~18

実施例14に於ける塩化マンガン(II)四水化物・塩化クロム(III)混合物の系の代りに、硫酸マンガン(II)一水化物[$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$]・硫酸ニッケル(II)[NiSO_4] (重量比70:30) (実施例15)、臭化銅(II)[CuBr_2]・臭化ニッケル(II)[NiBr_2] (重量比80:20) (実施例16)、硫酸ニッケル(II)[NiSO_4]・硫酸コバルト(II)[CoSO_4] (重量比50:50) (実施例17)及び塩化銅(II)[CuCl_2]・塩化マンガン(II)[MnCl_2] (重量比50:50) (実施例18)の各混合物を用いて、ナトリウムA型ゼオライトをイオン交換により改質した。得られた改質ゼオライト試料は、粉末X線回折及び電子スピン共鳴吸収法による解析からイオン交換が行われていることを確認した後、実施例2或は実施例14に準じて、焼成試料を調製した。

焼成改質ゼオライト試料について、実施例14に於けると同様に、空気中の酸素の吸着実験、酸性ガス中の酸素の吸脱着試験を行った。

実施例2に於ける条件に多少でも変更のあったところと、上述の試験の結果をまとめて第2表に示した。

実施例14

実施例2に於ける塩化マンガン(II)四水化物の代りに、塩化マンガン(II)四水化物 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (50重量%)と塩化クロム(III) (50重量%)の混合物を用い、ナトリウムA型ゼオライトをイオン交換により改質した。得られた改質ゼオライト試料は、粉末X線回折及び電子スピン共鳴吸収による解析からイオン交換が行われていることを確認した後、実施例2と同様にして焼成試料を調製した。

焼成改質ゼオライト試料について、実施例2に於けると同様に、空気中の酸素の吸着実験、酸性ガス中の酸素の吸脱着試験を行って、既述の諸実施例と同様に、空気中の吸着時の流通時間とカラム出口酸素濃度との関係をプロットした第12図、酸性ガス中の酸素の吸脱着試験を行ったときの焼成改質ゼオライトのX線回折線強度と試験回数との関係をプロットした第13図を得た。第2図及び第3図に示した対照例のカーブと比較して実施例の吸着剤の優れていることは明かである。

第2表 実施例15~実施例18に於ける試料の調製条件と試験結果

実施例番号	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
金属イオン原料	硫酸マンガン(II)一水化物 $(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 硫酸ニッケル(II) (NiSO_4) 混合物 (重量比70:30)	臭化銅(II) (CuBr_2) ・臭化ニッケル(II) (NiBr_2) 混合物 (重量比80:20)	硫酸ニッケル(II) (NiSO_4) ・硫酸コバルト(II) (CoSO_4) 混合物 (重量比50:50)	塩化銅(II) (CuCl_2) ・塩化マンガン(II) (MnCl_2) 混合物 (重量比50:50)
スラリー化	空気中にて原料100gに水0.5Lを加え、スラリー化	窒素ガス雰囲気中にて原料100gに水0.5Lを加え、スラリー化	空気中にて原料100gに水0.5Lを加え、スラリー化	窒素ガス雰囲気中にて原料100gに水0.5Lを加え、スラリー化
pH調整	スラリーに3N H ₂ SO ₄ を加え、pH 6.0に調整	スラリーに3N HClを加え、pH 6.0に調整	スラリーに3N H ₂ SO ₄ を加え、pH 6.0に調整	スラリーに3N HClを加え、pH 6.0に調整
イオン交換	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NiSO_4 重量比70:30混合物10wt%水溶液25gをスラリーに攪拌下滴下。更に攪拌2時間	窒素ガス雰囲気中にて CuBr_2 - NiBr_2 重量比80:20混合物10wt%水溶液26gをスラリーに攪拌下滴下。更に攪拌1時間	NiSO_4 - CoSO_4 重量比50:50混合物10wt%水溶液20gをスラリーに攪拌下滴下。更に攪拌2時間	窒素ガス雰囲気中にて CuCl_2 - MnCl_2 重量比50:50混合物の10wt%水溶液12gをスラリーに攪拌下滴下。更に攪拌2時間
酸素吸着特性	カラム出口濃度	20	8	10
	カラム出口濃度	0	6	9
	カラム出口濃度	-25	5	7
	カラム出口濃度	20	6分30秒	4分7秒
酸素吸着特性	カラム出口濃度	0	7分1秒	6分6秒
	カラム出口濃度	-25	9分47秒	8分10秒
	X線回折強度	0%	100%	100%
	X線回折強度	30	100	100
酸素吸着特性	X線回折強度	50	100	100
	X線回折強度	100	95	97

実施例 19

実施例 2 に於ける塩化マンガン(II)四水化物の代りに、塩化コバルト(II) $[\text{CoCl}_2]$ ・塩化ニッケル(II)六水化物 $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ・塩化クロム(III) $[\text{CrCl}_3]$ 三成分混合物系〔重量比 20:20:60〕を用いて、ナトリウム A 型ゼオライトをイオン交換により改質した。得られた改質ゼオライト試料は、粉末 X 線回折及び、電子スピン共鳴吸収による解析から、イオン交換が行われていることを確認した後、実施例 2 と同様にして焼成試料を調製した。

焼成改質ゼオライト試料について、空気中の酸素の吸着試験及び、酸性ガス中の酸素の吸脱着試験を実施例 2 と同様の条件で行い、第 14 図及び第 15 図に示した様なグラフを得た。

実施例 20

実施例 2 に於ける塩化マンガン(II)四水化物の代りに、塩化マンガン(II) $[\text{MnCl}_2]$ ・塩化銅(II) $[\text{CuCl}_2]$ ・塩化ニッケル(II)六水化物 $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 三成分混合物系〔重量比 30:40:30〕を用いて、ナトリウム A 型ゼオライトをイオン交換により改質した。

こと、又粉末 X 線回折及び電子スピン共鳴吸収による解析からイオン交換が進んでいることを夫々確認した。

実施例 2 と同様の工程で得た焼結改質ゼオライトは実施例 1 に於けると同様にして吸着試験を行った結果、第 18 図に示す曲線を得た。また実施例 1 に於けると同様に酸性ガス中の酸素の吸脱着試験を行って第 19 図に示す曲線を得た。

実施例 22

実施例 2 に於けるナトリウム A 型ゼオライトの代りに、カルシューム-ナトリウム A 型ゼオライト「ゼオラム A-5」(東洋密達工業株式会社製)粉末品を 100g を水 500ml 中に懸濁させ、3N 塩酸を用いて、懸濁液の pH を 8.0 に調整した。

塩化マンガン・四水化物 $[\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 0.36g を水 3.2g に溶かし、上記の懸濁液に攪拌下に滴下し、実施例 2 に於けると同様の操作を行って、改質ゼオライトを得た。このものの原子吸光分析から Mn 0.083%、Na 9.98%、Ca 3.81% を含有していること、又 X 線回折及び電子スピン共鳴吸収による解

得られた改質ゼオライト試料は、粉末 X 線回折及び電子スピン共鳴吸収による解析から、イオン交換が行われていることを確認した後、実施例 2 と同様にして焼成試料を調製した。

焼成改質ゼオライト試料について、空気中の酸素の吸着試験及び酸性ガス中の酸素の吸脱着試験を実施例 2 と同様の条件で行い、第 16 図及び第 17 図に示した。

実施例 21

実施例 2 に於けるナトリウム A 型ゼオライトの代りにカリウム-ナトリウム型 A 型ゼオライト、「バイリット (Baylith、ドイツ、バイエルアクチエンゲゼルシャフトの登録商標) レーパウダー」100g を水 500ml 中に懸濁させ、3N 塩酸を用いて、懸濁液の pH を 8.0 に調整した。

塩化マンガン(II)四水化物 $[\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 7.2g を水 65.0g に溶かし、上記の懸濁液に攪拌下に、滴下し、実施例 2 に於けると同様の操作を行って、改質ゼオライトを得た。このものの原子吸光分析から Mn 1.82%、Na 7.45%、K 4.55% を含有している

析からイオン交換が進んでいることを、夫々確認した。

実施例 2 と同様の工程で得た焼結改質ゼオライトは実施例 1 に於けると同様にして、吸着試験を行った結果第 20 図に示す曲線を得、また実施例 1 に於けると同様の酸性ガス中の酸素の吸脱着試験を行って、第 21 図に示す曲線を得た。

4. 図面の簡単な説明

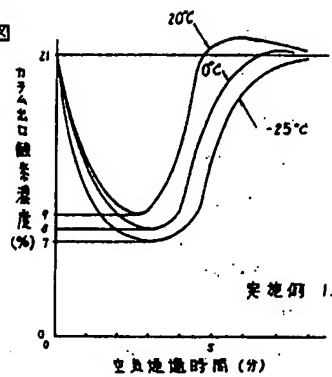
第 1 図、第 4 図、第 6 図、第 8 図、第 10 図、第 12 図、第 14 図、第 16 図、第 18 図及び第 20 図は、本発明の吸着剤を用いて空気中の酸素の吸着試験を行った実例の、また第 2 図は同様の試験を行った対照例の、夫々の吸着流通時間とカラム出口酸素濃度との関係を示すグラフである。

第 3 図、第 5 図、第 7 図、第 9 図、第 11 図、第 13 図、第 15 図、第 17 図、第 19 図、第 21 図は、夫々本発明の吸着剤を用いて酸性ガス中の酸素の吸脱着試験を行った実例の、焼成改質ゼオライトの X 線回折線強度と試験回数との関係を示すグラフで

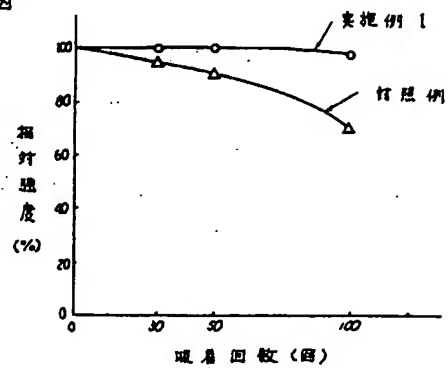
あり、第3図には、同様の試験を行った対照例の場合のグラフも示した。

特許出願人 大陽酸素株式会社

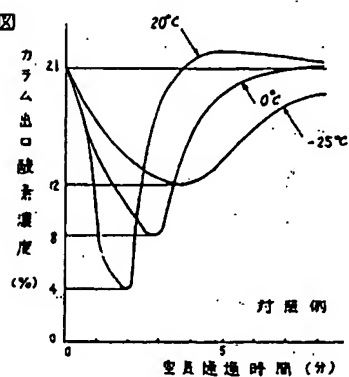
第1図



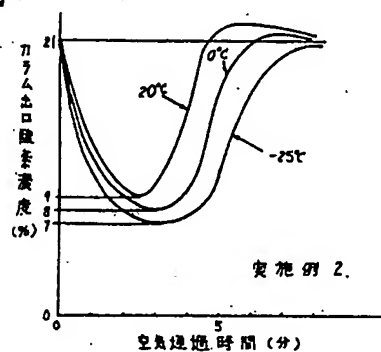
第3図



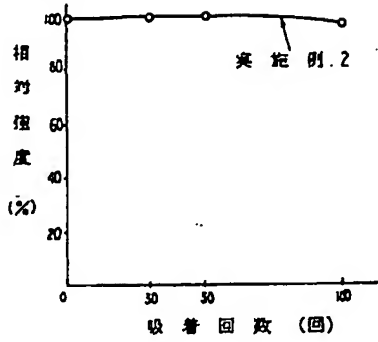
第2図



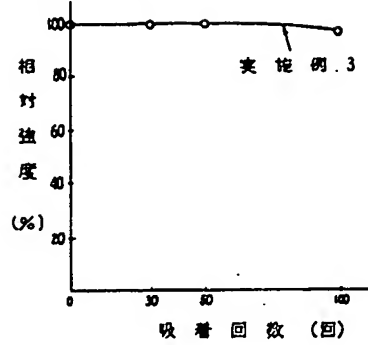
第4図



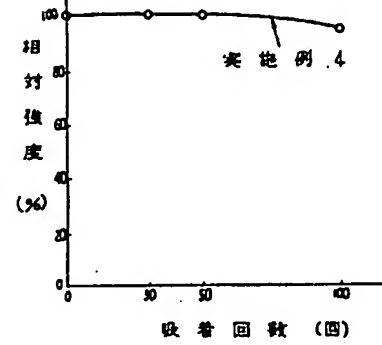
第 5 図



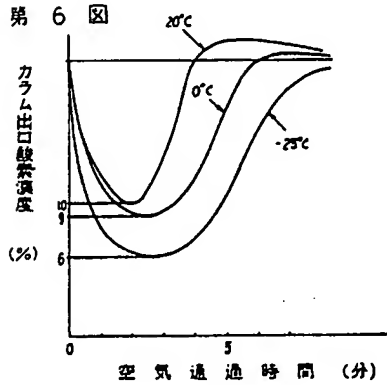
第 7 図



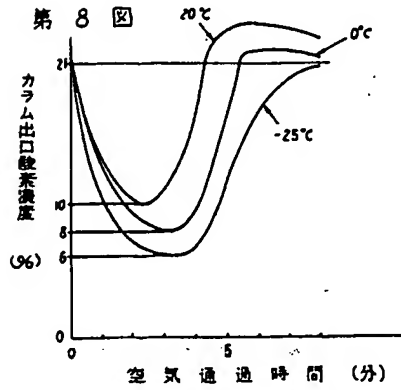
第 9 図



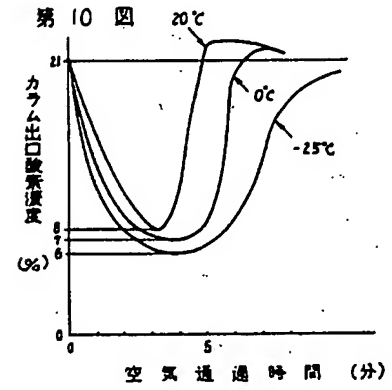
第 6 図



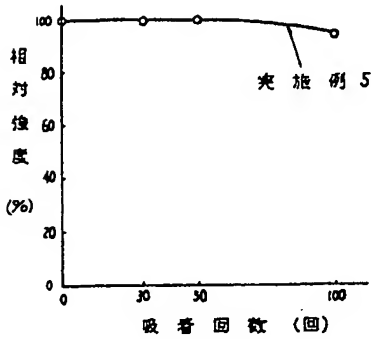
第 8 図



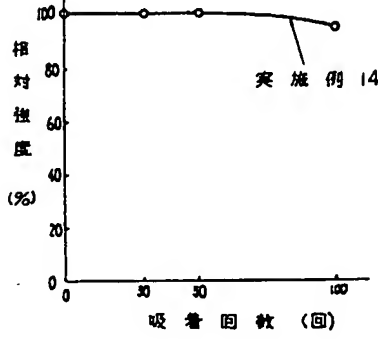
第 10 図



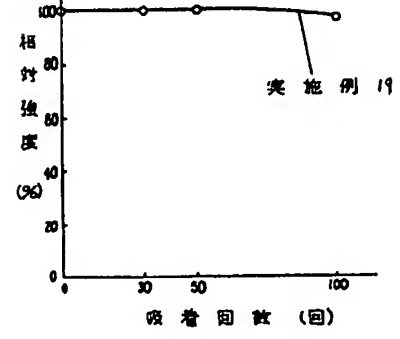
第 11 図



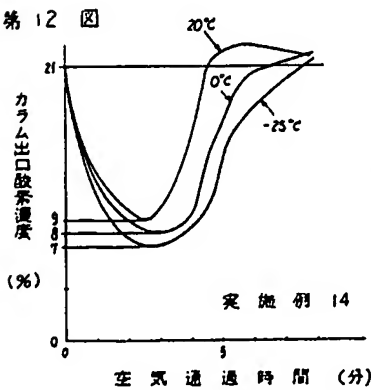
第 13 図



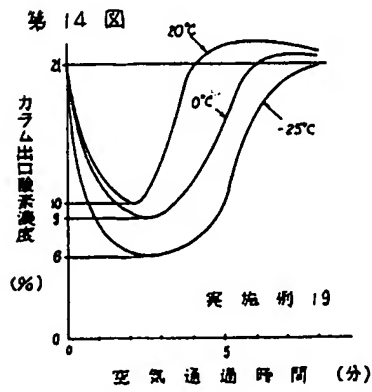
第 15 図



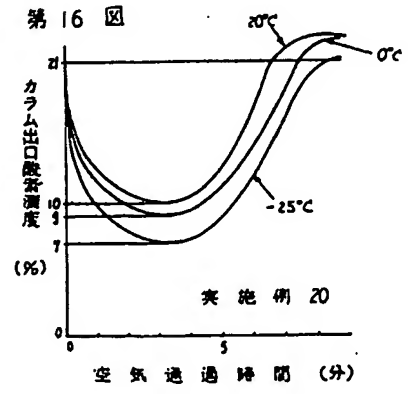
第 12 図



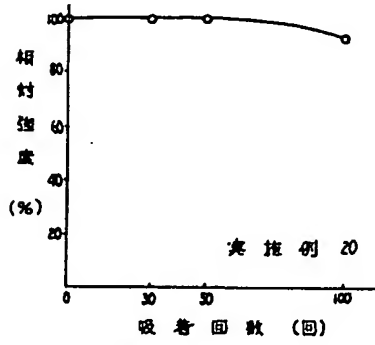
第 14 図



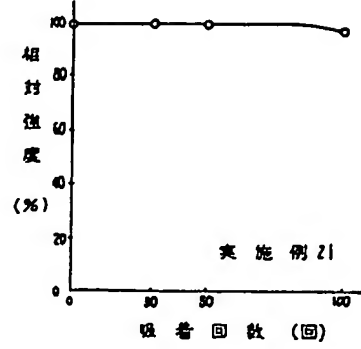
第 16 図



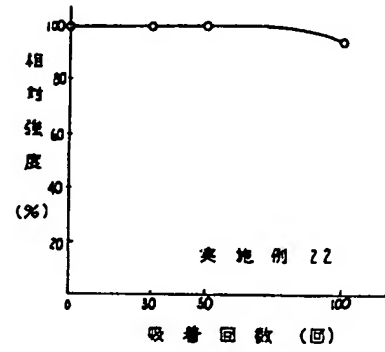
第 17 図



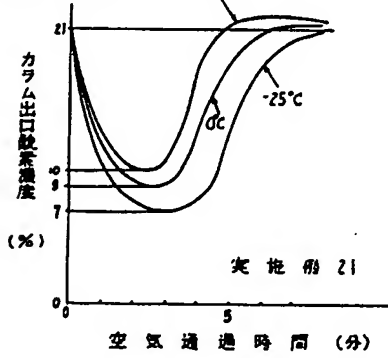
第 19 図



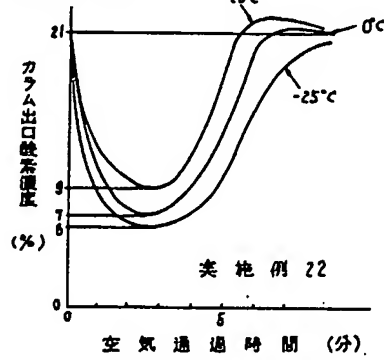
第 21 図



第 18 図



第 20 図



特許出願人 大陽酸素株式会社



[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L10: Entry 209 of 231

File: DWPI

Sep 20, 1986

DERWENT-ACC-NO: 1986-288913

DERWENT-WEEK: 198644

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Oxygen selective adsorbent - comprises type A zeolite, with manganese, chromium, copper, nickel and/or cobalt ions partly replacing alkali (earth) metal ions

Basic Abstract Text (1):

An oxygen-adsorbent (I) which is prepd. by the following steps, is claimed; (1) a part of alkali metal ion or alkali earth metal ion in an A-type zeolite is replaced by one or more of ions of Mn, Cr, Cu, Ni and Co, (2) the zeolite is granulated, (3) it is vacuum dried, and (4) it is calcined in the presence of oxygen.

Basic Abstract Text (2):

Alkali metal ion or alkali earth metal ion in the starting zeolite is replaced by the ions described above by soaking the zeolite in an aq. soln. contg. salts of the ions. After the pH of the soln. reaches a constant, the zeolite is sepd. from the soln., and granulated with the addn. of a suitable binder. As the binder, silicate, clay, magnesia, etc. are useful. The obtd. granule is dried in air at 110 deg.C for 30 min., or vacuum dried, and then calcined at 300-700 deg.C in air.

Basic Abstract Text (3):

ADVANTAGE - (I) adsorbs oxygen selectively. Some molecular sieves are known to adsorb nitrogen selectively. (I) can collect oxygen more inexpensively in comparison with the molecular sieves, because nitrogen exists in air in a conc. of four times as much as that of oxygen.

Standard Title Terms (1):

OXYGEN SELECT ADSORB COMPRISE TYPE ZEOLITE MANGANESE CHROMIUM COPPER NICKEL COBALT ION REPLACE ALKALI EARTH METAL ION

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)